

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑦特許公報 (B2)

昭54-23400

⑧Int.Cl.²C 08 G 18/34
C 08 G 18/83
C 09 D 3/72
C 09 D 5/25

識別記号

⑨日本分類

28(5) G 1
24(3) B 814
24(3) C 5

厅内整理番号

7133-4J
7133-4J

⑩⑪公告 昭和54年(1979)8月18日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑫水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法

⑬特 願 昭49-113845
 ⑭出願 昭49(1974)10月4日
 公開 昭51-41098
 ⑮昭51(1976)4月6日

⑯発明者 林崎正勝
 日立市東町6の13の1日立化成
 工業株式会社山崎工場内
 同 仲野樹男
 同所
 ⑰出願人 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2の1の1
 ⑱代理人 弁理士 薄田利幸

⑲特許請求の範囲

1 多価イソシアナート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物からポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエステルにとどめ、カルボキシル基および水酸基を残留させ、縮合水が生成しない160℃以下で多価イソシアナートを当量で水酸基より少量反応させて、少なくとも1分子につき水酸基1個以上を有するポリウレタンエステル樹脂を合成し、残留カルボキシル基を中和することを特徴とする。

水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法。

発明の詳細な説明

従来の一般的なポリウレタン系絶縁塗料は、トリメチロールプロパンなどの脂肪族の多価アルコールとトリレンジイソシアナートとフェノール類からなるいかゆる安定化イソシアナートと、水酸基を有するポリエステル樹脂を主成分とし、必要によりエポキシ樹脂、ホルマール樹脂、ポリアミド樹脂等を加え、タレゾール、ソルベントナフサ等の揮発性有機溶剤で溶解したものである。

これによるポリウレタン鋼線は、その皮膜を剥

2

りすることなく直接ハンダ付けできる特徴があるが、タレゾールなどを使用するため、作業者の皮膚を侵し、臭気が強く大気を汚染するなどの問題がある。

- 5 本発明は、かかる点に鑑みてなされたもので、溶剤に水、または水に溶解する有機溶剤と、水を使用し得る絶縁塗料等に用いられる水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法を提供すること目的とするものである。
- 10 本発明による水溶性ポリウレタンエステル樹脂を使用した水溶性ポリウレタン系塗料によるポリウレタン鋼線の特性は、従来のタレゾールなどの有機溶剤溶解性のポリウレタン系絶縁塗料によるものにくらべそん色なく、有機溶剤をまったく使用しないか、または有機溶剤の使用量が非常に少ないため、作業者の皮膚を侵すこともなく、臭気も少なく、大気汚染の問題もない。

また、廉価で容易に入手できる水を溶剤に使用することから、ポリウレタン系塗料ひいてはポリウレタン鋼線のコストを低減できる。また、使用設備も水で先净できる利点がある。

ポリエステル樹脂などの水溶化の方法としては、分子中に水酸基およびカルボキシル基を残留され、この残留カルボキシル基を有機アミンで中和する方法は一般に知られている。

しかしながら、ポリウレタンエステル樹脂の場合には、この方法ではエステル化の際に生成する縮合水と未反応のイソシアナートが反応したり、一たん生成したウレタン結合が解離し、縮合水と反応して尿素を生成し、低分子量になるため、これら公知の方法ではポリウレタン鋼線の皮膜形成に必要な分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂は合成できない欠点があつた。

本発明は、多価イソシアナート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物から、ポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエ

ステルにとどめカルボキシル基および水酸基を残留させ、縮合水が生成しない160℃以下で多価イソシアートを当量で水酸基より少量反応させ少なくとも1分子につき水酸基1個以上を有するポリウレタンエステル樹脂を合成し、残留カルボキシル基を中和する、水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法に関する。

本発明は、多価イソシアート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物からポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエステルにとどめ、カルボキシル基が残留し縮合水が生成しない160℃以下で合成する方法である。

なお、これ以上の温度で合成すると、残留カルボキシル基と水酸基が反応し、縮合水を生成するため前述したように分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂は合成できない。

ポリウレタンエステル樹脂の残留カルボキシル基の中和には、有機アミン、アンモニア等が用いられる。本発明の方法によつて得られる水溶性ポリウレタンエステル樹脂は、水に溶解するか、または水に溶解する有機溶剤と水で溶解することが可能である。

本発明で使用できる多塩基酸の無水物は特に制限されず、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ハイミツク酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラロルフタル酸、などがあり、これらの一種または二種以上が使用される。また、多価イソシアートとしては、たとえばトリレンジイソシアート、フェニレンジイソシアート、シクロペンチレンジイソシアート、ナフタリンジイソシアート、ジフェニルメタンジイソシアート、ジフェニルエーテルジイソシアート、などがある。これらの一種または二種以上を使用する。

また、多価アルコールは、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ブロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1,3ブタジオール、1,4ブタジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどがあり、これらの一種または二種以上を使用する。

つぎに本発明の実施例を示す。

実施例 1

ポリウレタンエステル樹脂の配合

トリメチロールプロパン	3モル
ヘキサメチレンジオール	4モル
無水コハク酸	2モル
トリレンジイソシアート	6モル

上記配合の30重量パーセントのセロソルブアセテートを還流溶剤として、トリメチロールプロパン、ヘキサメチレンジオール、および無水コハク酸を配合し、トリレンジイソシアートを徐々に加え、温度130～160℃で合成し、アミン定量法で遊離イソシアート1パーセント以下、酸化50～55を合成終点とする。ついで樹脂分に対し、10重量パーセントのトリエチルアミンを加え、遊離カルボキシル基を中和する。

この水溶性ポリウレタンエステル樹脂100重量部に対し、メラン242（日立化成工業株式会社 メラミン樹脂）10重量部を加え、イオン交換水で溶解稀釈し、不揮発分40パーセントに調整した。

実施例 2

ポリウレタンエステル樹脂の配合

トリメチロールプロパン	3モル
ヘキサメチレンジオール	4モル
無水マレイン酸	3モル
トリレンジイソシアート	6モル

上記配合の30重量パーセントのセロソルブアセテートを還流溶剤として、ヘキサメチレンジオールとトリメチロールプロパンを配合し、トリレンジイソシアートを徐々に加え、温度130～150℃で合成し、アミン定量法で遊離イソシアートが1パーセント以下になつたら、無水マレイン酸を加え、温度130～160℃で合成し酸価70～80を合成終点とする。

ついで樹脂分に対し、10重量パーセントのトリエチルアミンを加え、遊離カルボキシル基を中和する。

この水溶性ポリウレタンエステル樹脂100重量部に対し、メラン242を10重量部を加え、イオン交換水で溶解稀釈し、不揮発分40パーセントに調整した。

実施例1および実施例2で製造した水溶性ポリウレタンエステル 脂系塗料をつぎの条件でポリウ

レタン鋼線2UEWO, 40φに焼きつけ。
JIS C 3211により特性試験した結果を表1に示す。

* 焼付条件
焼付炉: よこ炉、炉温380℃
塗装方式: ダイス5回塗装
線速: 1.8 m/min

表1 実施例によるポリウレタン鋼線の特性

		実施例1	実施例2	比較例
外観		良	良	良
寸法(=)	仕上外径 導体径 皮膜厚	0.428 0.400 0.014	0.429 0.400 0.015	0.430 0.400 0.015
ピンホール(個/5m)		0	0	0
密着性		0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
可とう性		1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0
耐熱劣化性 (170°C-6h)		2d, 2d, 3d 1, 0, 0	1d, 2d, 3d 1, 0, 0	1d, 2d, 3d 1, 0, 0
耐熱衝撃性 (130°C-1h)		1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0
耐溶剤薬品性 (室温24h)	硫酸 苛性ソーダ10% ベンゼン	7H 7H 7H	7H 7H 7H	7H 7H 7H
ハンダ付け性(380°C)		1.8秒	1.8秒	1.8秒

(注) 比較例は、従来のタレゾール、ソルベントナフサを溶剤とし、APステープルとポリエステルとからなるポリウレタン鋼線用塗料による場合。なお焼きつけ条件は実施例1、実施例2と同じ。

水溶性ポリウレタン樹脂は、水溶性ポリエステル樹脂など公知の方法では樹脂皮膜形成に必要な高分子量のものは得られないことを、さきにのべたが、本発明の方法によれば、水溶性で、かつ分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂を合成することができ、実施例のように、架橋剤のメラン242などと配合したワニスによるポリウレタン鋼線の特性は、JIS C 3211に十分合格し、実用性があることがわかる。

本発明の水溶性の高分子量ポリウレタンエステル樹脂を合成する上でもっとも大切なことは、多塩基酸の酸無水物を使用したポリウレタンエステル樹脂であり、この酸無水物を反応系に加えたのちは、酸無水物が開環し縮合水が生成しないでハーフエステルを生成し、かつ縮合水が生成する残りのカルボキシル基が反応しないで残留する温度180°C以下で合成する方法である。